

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050140

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP  
Number: 04100246.0  
Filing date: 23 January 2004 (23.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 25 February 2005 (25.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/EP200 5 / 0 5 0 1 4 0



**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

EPO - DG 1

17. 01. 2005

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

**Patentanmeldung Nr.    Patent application No.    Demande de brevet n°**

04100246.0

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk





Anmeldung Nr:  
Application no.: 04100246.0  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 23.01.04  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verfahren zur Herstellung von staubarmen Granulaten aus Polymeradditiven

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C08K/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI



Verfahren zur Herstellung von staubarmen Granulaten aus Polymeradditiven

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines staubarmen Granulats aus Polymeradditiven.

Organische Polymere, insbesondere Polyolefine, erfordern im allgemeinen den Zusatz von Additiven, um eine Verarbeitung zu ermöglichen und die Gebrauchseigenschaften möglichst lange zu erhalten. Zu schädigenden Einflüssen für organische Polymere gehören neben Licht und Wärme auch Reste von Katalysatoren, die bei der Herstellung verwendet worden sind. Der Stand der Technik beschreibt eine Vielzahl von Substanzklassen, die als Additive und Stabilisatoren verwendet werden können. Aufgrund komplexer Vorgänge, die nicht alle im Detail aufgeklärt worden sind und zum Abbau von organischen Polymeren führen, werden häufig Gemische aus einer Vielzahl von Additiven verwendet.

Im allgemeinen liegen die Additive und Additivgemische in Pulverform vor, welche nachteilig sein kann, wozu beispielsweise Staubentwicklung, Abtrennungsneigung und Dosierungsprobleme gehören. Daher besteht ein Bedarf an kommerziellen Darreichungsformen, die nicht mit diesen Nachteilen behaftet sind. Bekannt sind beispielsweise Agglomerationsverfahren, z.B. in wässriger Phase, gegebenenfalls unter Verwendung eines Dispergiermittels, Mischverfahren mit Bindemitteln oder Kompaktierung unter Verwendung einer Pelletpresse.

In vielen Fällen sind die erhaltenen gewerblichen Darreichungsformen mangelbehaftet. Sie enthalten häufig Wasser oder Bindemittel, welche für das Einarbeiten in organische Polymere nachteilig sind. Somit besteht ein Bedürfnis nach granulatförmigen Additivgemischen mit guten Gebrauchseigenschaften, die wenig oder gar kein Bindemittel enthalten. Außerdem müssen granulatförmige Additivgemische zunehmend relevanten ökologischen Kriterien genügen, z.B. geringe Staubentwicklung, Materialersparnis durch Wegfall des Bindemittels usw..

In der *U.S. Patentschrift 5 240 642* ist ein Verfahren zur Herstellung granulierter Formen von Additiven zur Neutralisation von organischen und anorganischen Säuren und von Tetrakis-[3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-methan beschrieben. Dieses Verfahren wird in Gegenwart des letztgenannten Materials in geschmolzenem Zustand durchgeführt, wobei man dieses Material in homogener Weise in der gesamten pulverförmigen Masse des Säureneutralisationsmittels verteilt, die Masse extrudiert, die extrudierten Stränge abkühlt und anschließend Granulate bildet. Die so erhältlichen Granulate sind allerdings mangelbehaftet, indem diese erhebliche Staubmengen emittieren.

In der *Europäischen Patentanmeldung Nr. 719 824* ist ein Verfahren zur Herstellung von staubarmen Calciumstearat-Granulaten beschrieben und zwar durch Erwärmen von Calci-

umstearat bzw. einem Additivgemisch aus Calciumstearat mit weiteren Polymeradditiven, Extrusion durch eine mit Düsen oder Löchern versehene Platte, wobei der Düsen- oder Lochdurchmesser 1,0 bis 10,0 mm beträgt, und anschließendes, direktes Bilden des Granulats aus dem erhaltenen Extrudat, während sich dieses noch in plastischem Zustand befindet (sog. Heißabschlag/ hot cut).

Dieses Verfahren ist ebenfalls nachteilig, da für das Extrudieren die Viskosität der Produktmasse durch Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr so niedrig eingestellt werden muss, dass die Produktmasse beim Passieren der Öffnungen noch plastisch bleibt. Dies ist insbesondere bei Additivgemischen, welche zum Aushärten neigen, kritisch. Andererseits ist für das Schneiden der Produktstränge bei der Granulatbildung eine hohe Viskosität erforderlich, um das Verkleben der Produktmasse an der Schneidevorrichtung zu verhindern. Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem verbesserten Verfahren, welches die Granulatbildung unabhängig von der Extrusion in einem Folgeschritt ermöglicht.

Der vorliegenden Erfindung liegt ein Verfahren zugrunde, bei dem für die Extrusion nur wenige oder nur eine Öffnung erforderlich sind und man die Granulate in einem Folgeschritt bildet.

Das Prinzip des erfinderischen Verfahrens besteht darin, dass der Extruder nur mit wenigen Öffnungen, vorzugsweise nur mit einer Öffnung (Loch oder Schlitz) versehen ist. Die austretende vorgeformte plastische Masse wird anschließend mit einem Walzenpaar (Kaland) auf die erforderliche Granulatstärke ausgewalzt, auf ein Kühlband gelegt und weiterbefördert. Daran anschließend wird in diesem Pastenteppich mit Formwalzen die Granulatgröße eingepreßt. Die Bandunterseite wird gekühlt, um die plastische Masse auszuhärten. Am Bandende wird der geprägte, ausgehärtete Pastenteppich in grobe Stücke vorgebrochen, die anschließend in einem Siebgranulatohr zu Einzelgranulaten gebrochen werden.

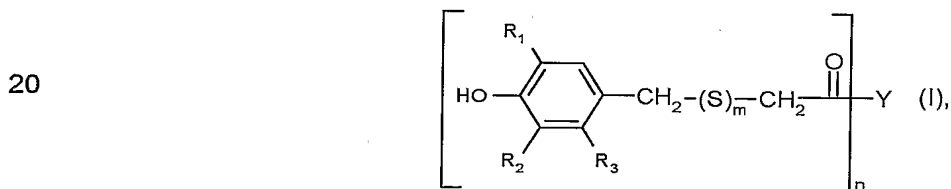
Gegenstand der Erfindung ist ein technisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines staubarmen Granulats von Polymeradditiven oder Polymeradditivgemischen (Blends), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die granulatbildenden Polymeradditive vermischt, die Mischung in eine formbare Masse überführt und durch eine Öffnung presst, die vorgeformte strangförmige ausgepresste Masse abkühlt und in noch formbaren Zustand durch Walzen, Prägen, Abkühlen und Brechen zu Granulaten ausformt.

Die nach diesem Verfahren herstellbaren Granulate sind gleichmäßig geformt und zeichnen sich durch hervorragende technische Eigenschaften für ihre Weiterverarbeitung aus, insbesondere vorteilhafte Schüttguteigenschaften, z. B. einstellbare Korngröße von 1,0 bis 10,0 mm, lose Schüttdichte von mehr als 400 g/l, gute Fließfähigkeit, z. B. Rieselzeiten von

2 bis 40 sec (gemäss DIN 53492 durch Messung von  $t_{R15}$  und  $t_{R25}$ , Messung der Rieselzeit bei Verwendung eines Trichters mit definierter Auslauföffnung, z.B. 15 und 25 mm), Schüttwinkeln des Rieselgutes von 30-40° gemäss ISO 4324 (DIN ISO 4324), weitgehende Abriebbeständigkeit und Staubfreiheit, z.B. sehr geringe Staubmengen im Heubachtest, sowie  
 5 gute Lagerbeständigkeit. Man kann sie daher den zu stabilisierenden organischen Polymeren gut zudosieren.

Bei der Herstellung von Granulaten ist Staubarmut ein wichtiges Kriterium. Diese lässt sich nach dem sogenannten Heubach-Test in einem Versuchsaufbau bestimmen, der Praxisbedingungen ähnlich ist, wobei das Testmaterial in Bewegung gehalten wird, um die Staubbildungstendenz aufgrund von Staubemissionen durch Abrieb zu ermitteln. Die Testvorrichtung  
 10 wird von der Fa. Heubach Engineering, Langelsheim (DE) hergestellt. Dabei wird das Testmaterial (Probengewicht 50g) mit 30 Upm (Umdrehungen pro Minute), entsprechend einer Umfangsgeschwindigkeit von ca. 19 cm/sec, 5 Minuten lang in einer Stauberzeugungsanlage mit einem Fassungsvermögen von 2,5 l, indem drei Schikanen in Drehrichtung mit einem  
 15 Winkel von 45° zur Gehäusewand angeordnet sind, bewegt, während ein Luftstrom von 0,32 l/sec. die Feingutkomponente auf einem Filter abscheidet. Der auf diese Weise bestimmte Feingutanteil übersteigt vorzugsweise nicht den Wert von 0,1 Gew-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung vermischt man als granulatbildende Polymeradditive phenolische Polymeradditive der Formel:



, worin unabhängig voneinander einer von  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff, einen Substituenten aus der Gruppe  $C_1-C_{18}$ Alkyl, Phenyl,  $(C_1-C_4$ Alkyl) $_{1-3}$ phenyl, Phenyl- $C_1-C_3$ alkyl,  $(C_1-C_4$ Alkyl) $_{1-3}$ phenyl- $C_1-C_3$ alkyl,  $C_5-C_{12}$ Cycloalkyl und  $(C_1-C_4$ Alkyl) $_{1-3}$  $C_5-C_{12}$ cycloalkyl oder eine Gruppe der Teilformel



bedeuten, worin  $R_a$  Wasserstoff oder einen Substituenten aus der Gruppe  $C_1-C_4$ Alkyl, Halogen und Sulfo darstellt;



und der andere einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>Alkyl, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)<sub>1-3</sub>phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)<sub>1-3</sub>phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl und (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)<sub>1-3</sub>C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>cycloalkyl oder eine Gruppe der Teilformel (A) mit den für R<sub>a</sub> genannten Bedeutungen darstellt;

5 R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Methyl;

m die Zahlen null oder 1; und

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten; wobei,

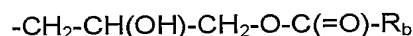
wenn n die Zahl 1 bedeutet,

bedeuten m null oder 1 und Y

10 die monovalenten Substituenten -O-Y<sub>1</sub> oder -N(-Y<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, worin

Y<sub>1</sub> C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub>Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>45</sub>Alkyl unterbrochen durch mindestens ein Sauerstoffatom, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>Alkenyl,

einen Substituenten der Teilformel



15 mit den Bedeutungen Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>Alkenyl oder Benzyl für R<sub>b</sub>,

einen Substituenten der Teilformel

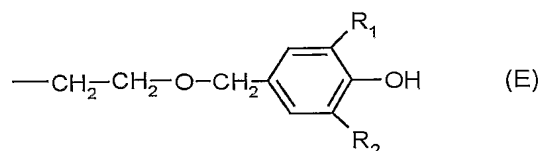


mit den Bedeutungen Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>Cycloalkyl oder Phenyl für R<sub>c</sub>, einen Substituenten der Teilformel

20  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CHR}_d-\text{CHR}_e-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_f \quad (\text{D}),$

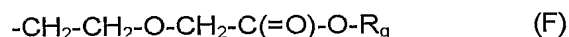
mit den Bedeutungen Wasserstoff oder Methyl für einen von R<sub>d</sub> und R<sub>e</sub> und Methyl für den anderen und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl für R<sub>f</sub>,

einen Substituenten der Teilformel



25 mit den weiter vorn für R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> genannten Bedeutungen

oder einen Substituenten der Teilformel

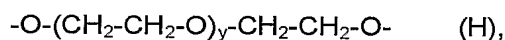


mit den Bedeutungen Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl für R<sub>g</sub>; und  
Y<sub>2</sub> Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>alkyl bedeuten; oder,  
wenn n die Zahl 2 bedeutet,

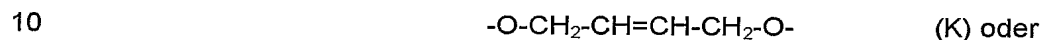
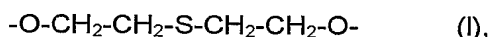
bedeuten m null und Y eine bivalente Gruppe der Teilformeln



mit der Bedeutung ganze Zahl von 2 bis 20 für x,

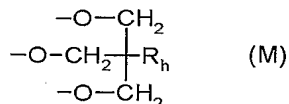


mit der Bedeutung ganze Zahl von 1 bis 30 für y,

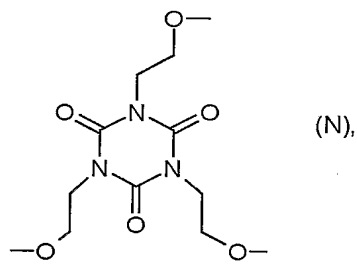


mit der Bedeutung null oder ganze Zahl von zwei bis zehn für z; oder,

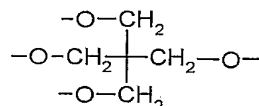
wenn n die Zahl 3 bedeutet, bedeuten m null und Y die trivalenten Gruppen der Teilformeln



15 mit den Bedeutungen C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl oder Phenyl für R<sub>h</sub> oder



wenn n die Zahl 4 bedeutet, bedeuten m null und Y die tetravalente Gruppe der Teilformel



20 Die in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung definierten Alkylgruppen verschiedener Kettenlänge umfassen lineare oder, wo möglich, verzweigte Kohlenwasserstoffreste, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Pentyl, Neo-

pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Heptyl, 3-Heptyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, n-Nonyl oder 1,1,3-Trimethylhexyl, ferner  $C_{10}$ - $C_{45}$ Alkyl, insbesondere geradkettiges  $C_{10}$ - $C_{45}$ Alkyl, z.B. n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl oder Triacontyl, oder verzweigtes  $C_{10}$ - $C_{22}$ Alkyl, z.B. 1,1,3-Trimethylhexyl, 1-Methylundecyl, 2-n-Butyl-n-octyl, Isotridecyl, 2-n-Hexyl-n-decyl oder 2-n-Octyl-n-dodecyl, oder höhere Homologe davon.

5

$(C_1-C_4Alkyl)_{1-3}$ phenyl ist z.B. 2- oder 4-Tolyl, 2,5- oder 2,6-Xylol, Mesityl, 2- oder 4-Ethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Diethylphenyl, 4-Cumenyl, 2-tert-Butyl-6-methylphenyl oder 2,6-bis-tert-Butyl.

10

Phenyl- $C_1$ - $C_3$ alkyl ist z.B. Phenyl gebunden an  $C_1$ - $C_3$ Alkyl in 1-, 2- oder 3-Position, z.B. 2-Phenylethyl, insbesondere Benzyl.

$(C_1-C_4Alkyl)_{1-3}$ phenyl- $C_1$ - $C_3$ alkyl ist einer der weiter vorn definierten  $(C_1-C_4Alkyl)_{1-3}$ phenyl-Reste gebunden an  $C_1$ - $C_3$ Alkyl in 1-, 2- oder 3-Position, z.B. 2-tert-Butyl-6-methylbenzyl oder 2,6-bis-tert-Butylphenyl.

15

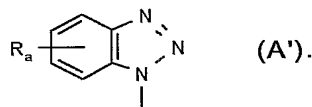
$C_5$ - $C_{12}$ Cycloalkyl ist z.B. Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

$(C_1-C_4Alkyl)_{1-3}C_5$ - $C_{12}$ cycloalkyl ist eine der weiter vorn definierten  $C_5$ - $C_{12}$ Cycloalkyl-Gruppen substituiert durch 1-3  $C_1$ - $C_4$ Alkyl, z.B. 2- oder 4-Methylcyclohexyl, 2,6-Dimethylcyclohexyl, 2,4,6-Trimethylcyclohexyl oder 4-tert-Butylcyclohexyl.

20

Alkenyl ist z.B. Vinyl, Allyl, 2-Butenyl, Methallyl, 2- oder 3-Hexenyl, oder 3- oder 5-Decenyl.

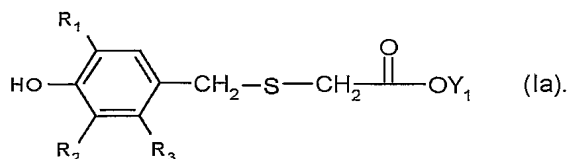
Die weiter vorn definierte Partialformel (A) umfasst außerdem folgendes Stellungsisomere:



$R_a$  mit der Bedeutung Halogen ist Brom oder Iod, insbesondere Chlor.

25

In einer Verbindung (I) bedeutet der Index m null oder eins. Wenn m null bedeutet, definiert dies die direkte Bindung. Gemäss einer weiteren Ausführungsform bedeuten die Indizes m und n die Zahl 1. Y stellt dann die monovalente Gruppe  $-O-Y_1$  dar. Solche Verbindungen (I) entsprechen der Formel:



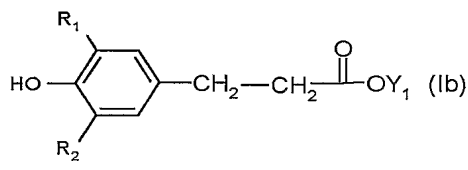
- Y<sub>1</sub> mit der Bedeutung C<sub>3</sub>-C<sub>45</sub>Alkyl unterbrochen durch mindestens ein -O- Heteroatom umfasst die weiter vorn erwähnten C<sub>3</sub>-C<sub>45</sub> Alkylgruppen, insbesondere 2-Methoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybutyl, 2-Ethoxyethyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxybutyl, 2-n-Propoxyethyl, 2- oder 3-n-Propoxypropyl, 2-, 3- oder 4-n-Propoxybutyl, 2-Isopropoxyethyl, 2- oder 3-Isopropoxypropyl, 2-, 3- oder 4-Isopropoxybutyl, 2-n-Butoxyethyl, 2- oder 3-n-Butoxypropyl, 2-, 3- oder 4-n-Butoxybutyl, 2-tert-Butoxyethyl, 2- oder 3-tert-Butoxypropyl, 2-, 3- oder 4-tert-Butoxybutyl und höhere Homologe davon, insbesondere lineares C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>Alkyl substituiert durch Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy oder tert-Butoxy.

R<sub>b</sub> in einer Gruppe der Partialformel (A) ist vorzugsweise Wasserstoff, Allyl, Methallyl oder Benzyl.

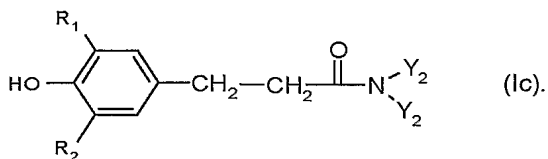
R<sub>c</sub> in einer Gruppe der Partialformel (C) ist vorzugsweise Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl.

Y<sub>2</sub> mit der Bedeutung Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>alkyl ist vorzugsweise 2-Hydroxyethyl.

- 15 Eine besonders bevorzugte Gruppe of Verbindungen (I), worin m null bedeutet und die direkte Bindung definiert und n eins ist, entspricht den allgemeinen Formeln:

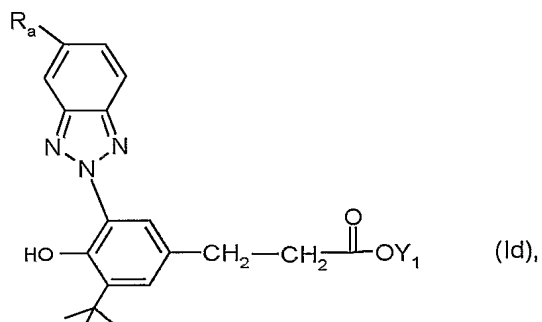


und



- 20 In diesen Verbindungen bedeutet einer von R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Methyl oder tert-Butyl und der andere von R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> tert-Butyl, Y<sub>1</sub> bedeutet geradkettiges oder verzweigtes C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl und Y<sub>2</sub> 2-Hydroxyethyl.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen (I), worin m null bedeutet und die direkte Bindung definiert und n eins ist, entspricht der allgemeinen Formel

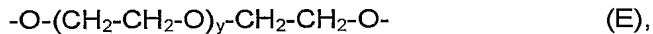


worin  $R_a$  Wasserstoff oder Chlor und  $Y_1$  geradkettiges oder verzweigtes  $C_{10}$ - $C_{22}$ Alkyl bedeuten.

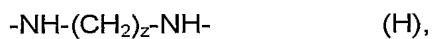
- 5 Gemäss einer bevorzugten weiteren Ausführungsform vermischt man als granulatbildende Polymeradditive phenolischer Polymeradditive (I), worin n die Zahl 2 und m null bedeuten. Y stellt bivalente Substituenten dar aus der Gruppe



worin x eine ganze Zahl von 2 bis 20 bedeutet,

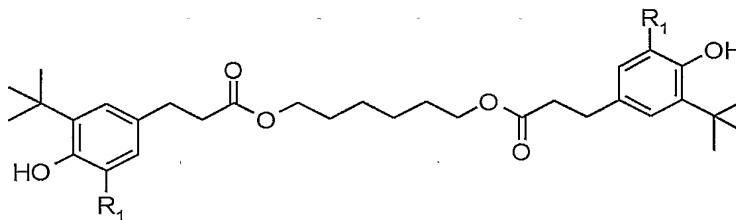


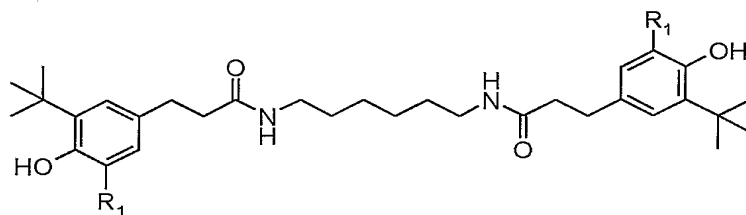
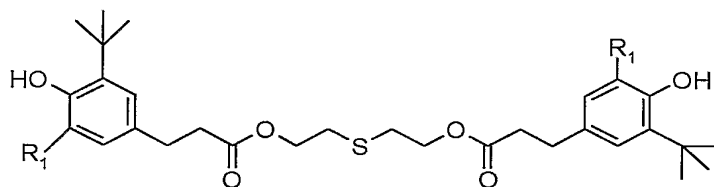
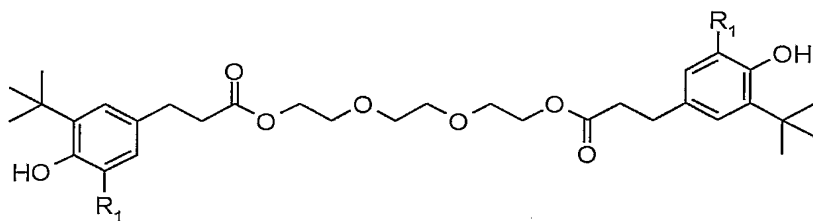
- 10 worin y eine ganze Zahl von 1 bis 30 bedeutet,



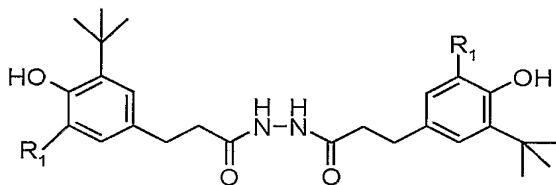
worin z null oder eine ganze Zahl von 2 bis 10 bedeutet.

- 15 Bevorzugte Verbindungen entsprechen den Formeln



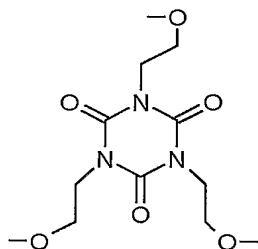


und



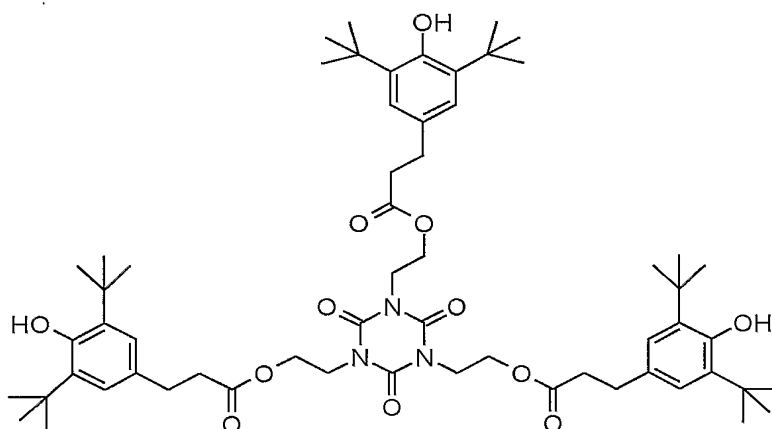
- 5 worin R<sub>1</sub> Wasserstoff oder tert-Butyl bedeutet.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft die Herstellung von Verbindungen (I), worin n die Zahl 3, m null und Y die trivalente Gruppe

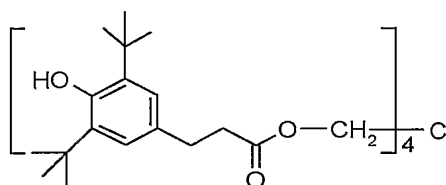


(L).

bedeutet. Eine solche Verbindung entspricht der Formel



Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft die Herstellung von Verbindungen (I), worin n die Zahl 4 und m null bedeutet. Eine solche Verbindung entspricht der Formel



- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung vermischt man als granulatbildende Polymeradditive phenolische Polymeradditive (I), worin

einer von  $R_1$  und  $R_2$  Methyl, tert-Butyl oder die Gruppe (A) darstellt, worin  $R_a$  Wasserstoff oder Chlor bedeutet, und der andere von  $R_1$  und  $R_2$  tert-Butyl;

$R_3$  Wasserstoff;

- 10 m null oder die Zahl 1; und

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten; wobei, wenn

n die Zahl 1 bedeutet, m null oder die Zahl 1, und Y die monovalenten Gruppen  $-O-Y_1$  oder  $-N(-Y_2)_2$  bedeuten oder

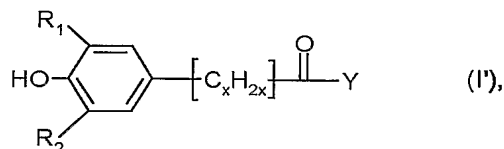
n die Zahl 2 bedeutet, m null und Y die bivalenten Gruppen der Partialformeln (D), (E), (F), (G) oder (H) bedeuten; oder

- 15

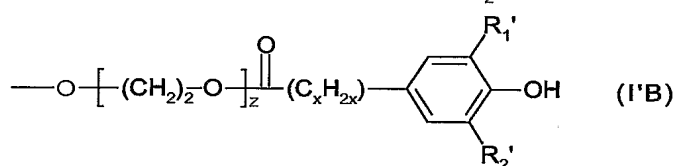
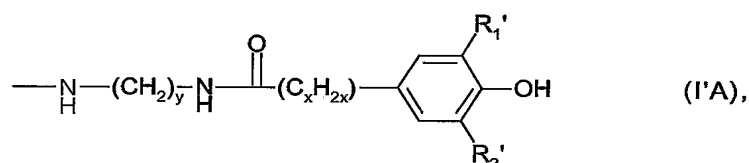
n die Zahl 3 bedeutet, m null, und Y die trivalente Gruppen der Partialformeln (K) und (L) bedeuten; oder

n die Zahl 4 bedeutet und m null und Y die tetravalente Gruppe der Partialformel (M).

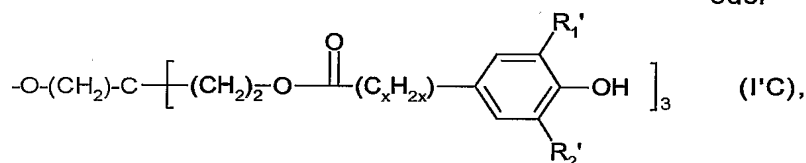
Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform vermischt man als granulatbildende Polymeradditive phenolische Polymeradditive der Formel:



- 5 worin unabhängig voneinander einer von  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ alkyl und der andere  $C_3$ - $C_4$ alkyl; x null (direkte Bindung) oder eine ganze Zahl von ein bis drei; und Y  $C_8$ - $C_{22}$ Alkoxy oder Gruppen der Partialformeln



oder



- 10 bedeuten, worin unabhängig voneinander einer von  $R_1'$  and  $R_2'$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ Alkyl und der andere  $C_3$ - $C_4$ Alkyl; x null (direkte Bindung) oder eine ganze Zahl von eins bis drei; y eine ganze Zahl von zwei bis zehn und z eine ganze Zahl von zwei bis sechs bedeuten.

Folgende weitere Polymeradditive können mit den weiter vorn beschriebenen granulatbildenden phenolischen Polymeradditiven zu sogenannten Blends vermischt sein:

## 15 1. Antioxidanzien

1.1 Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-n-Butylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-isoButylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-( $\alpha,\alpha$ -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-methoxymethylphenol, geradkettige oder verzweigte Nonylphenole; z.B. 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Mischungen davon.



1.2 Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Dioctylthiomethyl-6-t-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

5 1.3 Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-t-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-t-butylhydrochinon, 2,5-Di-t-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-t-butylhydrochinon, 2,5-Di-t-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenylstearat, bis(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4 Tocopherole, z.B.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Tocopherole und Mischungen davon (Vitamin E).

10 1.5 Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis(6-t-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-t-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-t-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-bis(2,6-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

15 1.6 Alkyliden-bis-phenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis(6-t-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-t-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-t-butylphenol), 2,2'-Ethylen-bis(4,6-di-t-butylphenol), 2,2'-Ethylen-bis(6-t-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-t-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-t-butyl-2-methylphenol), 1,1-bis(5-t-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-bis(3-t-Butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-tris(5-t-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-bis(5-t-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrate], bis(3-t-Butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, bis[2-(3'-t-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-t-butyl-4-methylphenyl]terephthalat, 1,1-bis(3,5-Dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-bis(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-bis(5-t-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.

20

25

30 1.7 O-, N- und S-Benzyl-Verbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-t-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl 4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl 4-hydroxy-3,5-di-t-butylbenzylmercaptoacetat, tris(3,5-di-t-Butyl-4-hydroxybenzyl)amin, bis(4-t-Butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalat, bis(3,5-di-t-Butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.

1.8 Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl 2,2-bis(3,5-di-t-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Dioctadecyl 2-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonat, Didodecyl mer-

captoethyl-2,2-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.

5 1.9 Aromatische Hydroxybenzyl-Verbindungen, z.B. 1,3,5-tris(3,5-di-t-Butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-bis(3,5-di-t-Butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-tris(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.

10 1.10 Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bisoctylmercapto-6-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-tris(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-tris(4-t-Butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-tris(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

15 1.11 Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-t-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Calciumsalz des Monoethylesters der 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure.

1.12 Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxylauranilid, 4-Hydroxystearanilid, Octyl-N-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)carbammat.

1.13 Ascorbinsäure (Vitamin C).

20 1.14 Aminische Antioxidanzien, z.B. N,N'-Diisopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-bis(1,4-Dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-bis(1-Ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-bis(1-Methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulphonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-Butyl-p-phenylendiamin, diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-t-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-di-t-Octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Di-(4-methoxyphenyl)amin, 2,6-di-t-Butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Diphenylaminopropan, o-Tolylbiguanid, Di-[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, t-octyliertes N-

25

30

phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten t-Butyl-/t-Octyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten t-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, Phenothiazine, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten t-Butyl-/t-Octylphenothiazinen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten t-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazine, N,N,N',N'-Tetra-  
 phenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethyldiamin, bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

1.15 Polyphenolische Antioxidanzien, z.B. Derivate von p-Cresol und Dicyclopentadien, z.B. ®WINGSTAY L (Goodyear), CAS-No. 68610-51-5.

## 2. UV-Absorber und Lichtstabilisatoren

2.1 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α-Dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300;  $R - CH_2CH_2 - COO - CH_2CH_2 - \frac{1}{2}$ , wobei R 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl bedeutet, 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α-dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α-dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazol.

2.2 2-Hydroxybenzophenone, z.B. die 4-Hydroxy, 4-Methoxy, 4-Octyloxy, 4-Decyloxy, 4-Dodecyloxy, 4-Benzoyloxy, 4,2',4'-Trihydroxy oder 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate.

2.3 Benzoessäureester, z.B. 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-Butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

2.4 Acrylate, z.B. Ethyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat oder Isooctyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat, Methyl- $\alpha$ -carbomethoxycinnamat, Methyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxycinnamat oder Butyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxycinnamat, Methyl- $\alpha$ -carbomethoxy-p-methoxycinnamat und N-( $\alpha$ -carbomethoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-2-methylindolin.

2.5 Nickelverbindungen, z.B. Nickelkomplexe von 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], z.B. der 1:1- oder 1:2-Complex, gegebenenfalls mit weiteren Liganden, z.B. n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von Monoalkylestern, z.B. Methyl- oder Ethylestern, 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure, Nickelkomplexe von Ketoximen, z.B. 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoximen oder Nickelkomplexe of 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, gegebenenfalls mit weiteren Liganden.

2.6 Sogenannte sterisch gehinderte Amine, z.B. bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, bis(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, bis(1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, bis(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensat aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das lineare oder cyclische Kondensat von N,N'-bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, tris(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)nitri-  
lotriacetat, tetrakis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiy-  
l)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, bis(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-  
[4.5]decan-2,4-dion, bis(1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, bis(1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, das lineare oder cyclische Kondensat aus N,N'-bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat aus 2-Chlor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-bis(3-Aminopropylamino)ethan, das Kondensat aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-bis(3-Aminopro-

pylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, ein Gemisch aus 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, das Kondensat aus N,N'-bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat aus 1,2-bis(3-Aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-Triazin und 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS No. 136504-96-6); N-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decan, das Reaktionsprodukt aus 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-bis(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl-2-(4-methoxyphenyl)ether, N,N'-bis-Formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin, der Diester of 4-Methoxymethylenmalonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxypiperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxan, das Reaktionsprodukt von Maleinsäureanhydrid- $\alpha$ -olefin-Copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.

2.7 Oxalamide, z.B. 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-t-butyloxyanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-t-butyloxyanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxyanilid, N,N'-bis(3-Dimethylaminopropyl)oxalamid, 2-Ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyloxyanilid und das Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-t-butyloxyanilid und Gemische aus o- und p-Methoxy- und o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

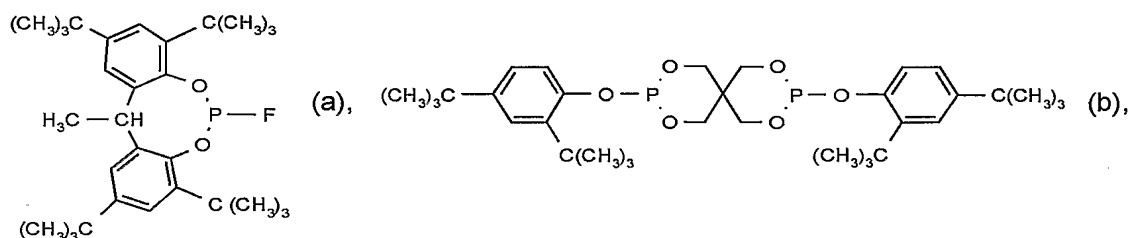
2.8 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, z.B. 2,4,6-tris(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-bis(2-Hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butoxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris[2-Hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-

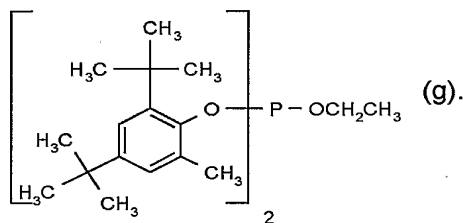
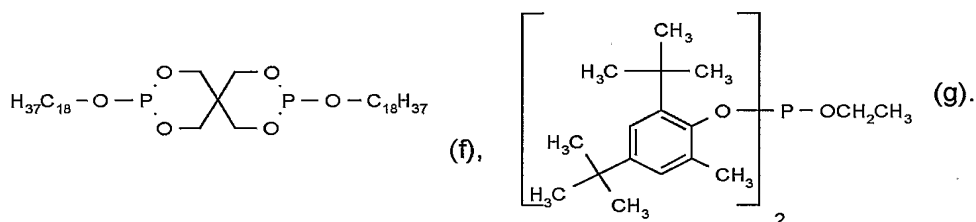
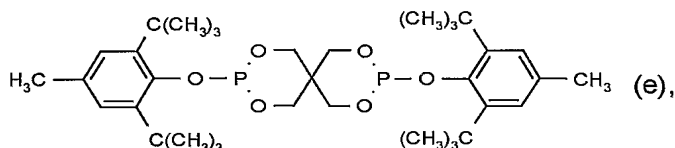
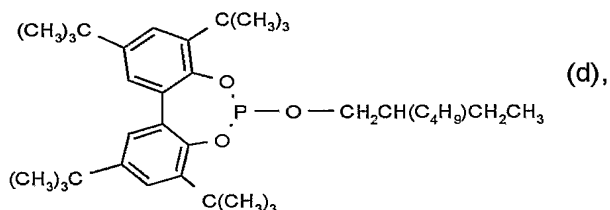
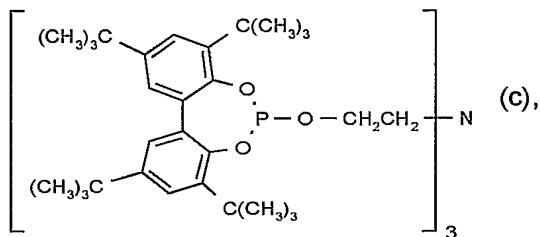
(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-{2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-Hydroxypropyloxy]phenyl}-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

3. Metalldeaktivatoren, z.B., N,N'-Diphenyloxalamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-bis(Salicyloyl)hydrazin, N,N'-bis(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, bis(Benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacoylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacetyladi-poyldihydrazid, N,N'-bis(Salicyloyl)oxalyldihydrazid, N,N'-bis(Salicyloyl)thiopropionyl-dihydrazid.
4. Phosphite, Phosphine und Phosphonite, z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Trisnonylphenylphosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Trimethylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Triphenylphosphin, Distearylpentaerythritoldiphosphit, tris(2,4-Di-t-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, bis(2,4-Di-t-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, bis(2,6-Di-t-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bisisodecylloxypentaerythritoldiphosphit, bis(2,4-Di-t-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, bis(2,4,6-Tri-t-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Tristearylsorbitantriphosphit, tetrakis(2,4-Di-t-butylphenyl)4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-t-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-t-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, bis(2,4-Di-t-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, bis(2,4-Di-t-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 2,2',2''-Nitrilo[triethyltris(3,3',5,5''tetra-t-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl) phosphit.

Besonders bevorzugt sind folgende Phosphite:

tris(2,4-Di-t-butylphenyl)phosphit (Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals), Trisnonylphenylphosphit und die Phosphite mit den Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g):





- 5 5. Hydroxylamine, z.B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettsäureaminen.
- 10 6. Nitron, z.B. N-Benzyl- $\alpha$ -phenylnitron, N-ethyl- $\alpha$ -methylnitron, N-Octyl- $\alpha$ -heptylnitron, N-Lauryl- $\alpha$ -undecylnitron, N-Tetradecyl- $\alpha$ -tridecynitron, N-Hexadecyl- $\alpha$ -pentadecynitron, N-Octadecyl- $\alpha$ -heptadecynitron, N-hexadecyl- $\alpha$ -heptadecynitron, N-Octadecyl- $\alpha$ -pentadecynitron, N-Heptadecyl- $\alpha$ -heptadecynitron, N-Octadecyl- $\alpha$ -hexadecynitron und Nitron aus N,N-Dialkylhydroxylaminen von hydrierten Talgfettsäureaminen.
- 15 7. Thiosynergisten, z.B. Dilauryl- oder Distearylthiodipropionat.

8. Peroxidfänger, z.B. Ester der  $\beta$ -Thiodipropionsäure, z.B. die Lauryl, Stearyl, Myristyl oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazole, das Zinksalz von 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdi-butylthiocabamat, Dioctadecyldisulphid, Pentaerythritol-tetrakis -  
( $\beta$ -dodecylmercapto)propionat.
- 5 9. Polyamid-Stabilisatoren, z.B. die Kupfersalze kombiniert mit Iodiden und/oder Phosphor-Verbindungen und Salze von zweiwertigem Mangan.
- 10 10. Basische Costabilisatoren, z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallyl-cyanurat, Harnstoffderivative, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali-metall- und Erdalkalimetallsalze von höheren Fettsäuren, z.B. Calciumstearat, Zinkstea-rat, Magnesiumbehenat oder -stearat, Natriumricinoleat, Kaliumpalmitat, Antimon- oder Zinkpyrocatechol.
- 15 11. Nucleisierungsmittel, z.B. Anorganische Füllstoffe, z.B. Talkum, Metalloxide, z.B. Titandi-oxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate vorzugsweise von Erdal-kalimetallen, organische Säuren,, z.B. Mono- oder Polycarbonsäuren und ihre Salze, z.B. 4-t-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylelessigsäure, Natriumsuccinat oder Benzoat sowie polymerische Verbindungen, z.B. ionische Copolymere (Ionomere).
- 20 12. Benzofuranone und Indolinone, z.B. gemäss U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312, U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4 316 611; DE-A-4 316 622; DE-A-4 316 876; EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phe-nyl]-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on, 5,7-Di-t-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phe-nyl]benzofuran-2-on, 3,3'-bis[5,7-Di-t-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-t-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on.
- 25 13. Weitere Additive, z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Fließmittel, Katalysatoren, optische Aufheller, antistatische Mittel oder Treibmittel.

Das Vermischen der weiter vorn beschriebenen granulatbildenden Additive und Additivgemische erfolgt in an sich bekannter Weise. Geeignet sind beispielsweise sogenannte Ko-Knet-  
30 ter, gleich- und gegenläufige Doppelwellenextruder oder Einwellenextruder, die sich für das Mischen, Kneten, Einarbeiten, Plastifizieren und Homogenisieren thermoplastischer und härtpbarer Kunststoffe, zum Dispergieren von Farbstoffen sowie für andere Prozesse in der zäh-plastischen Phase eignen, z.B. Ko-Knetter der Typen K und M, insbesondere Ko-Knetter des Typs PR, welche spezifische Leistungen bis zu 1 KW pro kg verarbeiteter Masse und



Stunde zulassen. Besonders geeignete Geräte sind Ko-Knetter der Typs PR der Fa. Buss AG, CH-Pratteln, z.B. die Gerätetypen PR 100, 140, 200 oder 300. Nach dem Ko-Knetterprinzip wird die Misch- und Knetarbeit auf eine Vielzahl kleiner Elemente, z.B. Knetzähne und Schneckenflügel verteilt. Je nach Ansatz arbeitet man kontinuierlich oder diskontinuierlich. Für den kontinuierlichen Betrieb ist eine gleichmäßige Materialzufuhr von Bedeutung, welche über Dosiergeräte für Flüssigkeiten, Schmelzen oder pulverförmige bis pastöse Stoffe erfolgen kann.

Das Überführen der Mischung in eine formbare Masse erfolgt vorzugsweise in einem temperierbaren Ko-Knetter, gleich- oder gegenläufigem Doppelwellenextruder oder Einwellenextruder. Durch thermische und mechanische (Scherung) Energie werden die Additive gemischt und zu einer formbaren Masse verarbeitet. Gehäuse und Schnecke des Ko-Knetters sind in mehreren Zonen individuell heizbar, z.B. mit Doppelmantelbeheizung. Temperaturbereiche von 20°C bis 300°C sind bevorzugt. Die Einfüllzone wird vorzugsweise gekühlt. Die Auslaufdüse ist individuell geformt und weist wenige Öffnungen auf, vorzugsweise eine Öffnung. Sie kann beispielsweise als Spritzkopf, Band- oder Schlitzdüse, Runddüse oder Schnecken-  
gangdüse geformt sein. Die Öffnungen der Auslaufdüsen haben eine Länge von ca. 40 mm bis ca. 200 mm, eine Breite von ca. 6 mm bis ca. 20 mm, oder bei Runddüsen einen Durchmesser von ca. 20 mm bis ca. 150 mm.

Die so vorgeformte, strangförmige gepresste Masse liegt beim Austritt aus der Auslaufdüse in einem weiterhin formbaren, nicht starrem Zustand vor, z.B. einem plastischen oder plastisch-kristallinen Zustand. Dabei weist die gepresste Masse eine Viskosität von ca. 1000 bis 50 000 cPa·sec, vorzugsweise 1000 bis 10 000 cPa·sec, auf. Man kühlt die extrudierte Masse so weit ab, dass diese noch formbar bleibt. Der Abtransport dieser Masse kann über eine Rutschrinne erfolgen, welche mit einem Antihafbelag versehen sein kann.

Alternativ zu Ko-Knettern verwendet man Schneckenextruder, welche mit einer oder zwei Schnecken versehen sein können (Ein- oder Mehrschneckenextruder, z. B. Doppelschneckenextruder), wobei die Schnecken mit gleichmäßigen oder unterschiedlichen Windungen versehen sein können (Scherenelemente und Mischteile). Bevorzugt ist die Verwendung von Ko-Knettern. Es wird auf die in *Handbuch der Kunststoffextrusion*, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, Vol. 1, 1989, Grundlagen, ISBN: 3-446-14339-4, und Vol. 2, 1986, Extrusionsanlagen, ISBN 3-446-14329-7, beschriebenen Geräte verwiesen. Entsprechende Geräte sind bei den Herstellern Brabender (DE), Werner & Pfleiderer (DE) oder Bühler (CH) erhältlich. Anschließend wird die abgekühlte Masse in noch formbaren Zustand durch Walzen, Prägen, Abkühlen und Brechen zu Granulaten geformt. Beim Walzen wendet man ein Walzverfahren an, welches vom sogenannten Kalandrieren abgeleitet und bei der Herstel-

lung von Kunststoffolien bekannt ist. Das herkömmliche Kalandrierverfahren besteht aus der Ausformung von thermoplastischen Massen zu endlosen Bändern durch Durchlauf von mindestens zwei Walzen, sogenannten Quetschwalzen.

5 Das im Verfahren, der vorliegenden Erfindung, verwendete Prägeverfahren unterscheidet sich vom Kalandrierverfahren dadurch, dass die noch plastische, vorgeformte Masse anschließend an das Walzen mit linienförmig geprägten Formwalzen bearbeitet wird. Dadurch wird eine Granulatstruktur eingeprägt, welche als Sollbruchstelle für das Brechen der ausgehärteten Bruchstücke des Produktteppichs benötigt wird.

10 Der Transport beim Prägen kann auf einem endlosen Stahlband vom Typ Sandvik erfolgen, welches mit einem regelbaren Antrieb versehen und durch Wasserbedüsung an dessen Unterseite kühlbar ist. Das Stahlband kann eine Bandbreite von ca. 200 mm bis ca. 1500 mm und eine wirksame Kühlänge von ca. 2 m bis ca. 16 m aufweisen.

15 Das Walzen erfolgt durch Durchlauf der vorgeformten, noch plastischen Formmasse durch 2 oder 3 Quetschwalzen, wobei Abstand der Walzen untereinander verstellbar ist und der geringste Abstand die Stärke des Granulats bestimmt. Anschließend wird die so ausgewalzte plastische Formmasse von mindestens einer, vorzugsweise zwei oder drei, Walzen bearbeitet, welche der Formmasse eine Prägestruktur verleihen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Formwalzen diagonale Rillungen in gegensätzlichen Richtungen oder längs- und querverlaufenden Rillungen, welche in das noch plastische Formband rhombische oder quadratische Strukturen einprägen.

20 Es sind mindestens zwei Anordnungen der Quetschwalzen möglich (oberhalb und unterhalb). Bei der Anordnung oberhalb wird das aus der Auslaufdüse austretende plastische Material mittels Transportband nach oben, wobei das Transportband gekühlt oder beheizt werden kann. Bei der Anordnung unterhalb wird das plastische Material nach unten vor die erste Quetschwalze geführt.

30 Die Quetsch- und Formwalzen lassen sich wie bei üblichen Kalandern anordnen, welche nach Bedarf geheizt oder vorzugsweise gekühlt werden. Die Drehgeschwindigkeit der Walzen ist auf den Pastenstrom abzustimmen (Vermeidung von Verstopfung). Gegenüber dem darunter befindlichen Kühlband sind die Walzen in ihrer Achse mit einer Neigung  $<90^\circ$  in der Flussrichtung angebracht. Die Walzen können außerdem mit einer Antihafbeschichtung versehen sein.

Das geprägte Produktband lässt man auf einem Kühlband aushärten und am Ende des Bandes mit einer weiteren Walze in grobe Stücke zerbrechen. Diese Bruchstücke werden in einem Siebgranulator, z.B. Frewitt, Typ GLA-ORV-0215 (Sieb 4 mm) entlang der Prägelinien in

Granulate gebrochen. Die Maschenweite des Siebes ist der Granulatgröße angepasst. Anschließend wird der Feinanteil oder feinere Bruchware abgesiebt und vom Granulat abgetrennt.

Alternativ zum Siebgranulator kann man die entlang der Prägelinien gebildeten Bruchstücke  
5 in einem Walzenbrecher oder einer Walzenmühle zu Granulaten gewünschter Größe zerkleinern. Möglich ist auch eine Kombination Walzenbrecher oder Walzenmühle mit einem Siebgranulator.

Die so herstellbaren Additivgranulate basierend auf einzelnen Additiven oder Additivgemischen eignen sich zur Stabilisierung von organischen Polymeren gegen thermischen, oxid-  
10 aktiven oder lichtinduzierten Abbau. Sie lassen sich in an sich bekannter Weise in Polymere, z. B. Thermoplaste, insbesondere Duroplaste, z.B. auf der Basis Polyolefine, Polyester, Polystyrole, Polyacrylate, Polyurethane, Polyamide usw. nach bekannten Verfahren einarbeiten. Die Granulate sind auch für die Herstellung sogenannter Vormischungen geeignet.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Anwendbarkeit und Ausführbarkeit des Verfahrens  
15 gemäss der vorliegenden Erfindung:

#### **Beispiel 1**

50 Teile IRGANOX 1010 (Pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]) und 50 Teile IRGANOX 1098 (N,N'-Hexan-1,6-diyl-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid]) werden in einem Chargen-Mischer homogen gemischt. Die Mischung wird  
20 mittels eines Dosiergerätes volumetrisch bei einem Durchsatz von 50 kg/h einem Konti-Kneter (Typ PR100 7D) zugeführt. Der Kneter ist auf 100°C temperiert (Einlauf gekühlt auf 20°C; Welle 110°C). Die Masstemperatur beträgt 95°C. Bei einer Wellendrehzahl von 45 Upm (100 Upm = 150 kg/h) wird das Produkt durch eine Schlitzdüse (Dimension 40x6 mm) extrudiert. Der Materialstrang wird über eine gekühlte Rutsche (20°C) zwei gekühlten (20°C)  
25 Quetschwalzen zugeführt. Die Quetschwalzen walzen den Produktstrang in plastischem Zustand (1 000 bis 10 000 cPas) zu einem 2 mm dünnen, ca. 10-15 cm breiten Band, welches auf ein gekühltes Metallband abgelegt wird (Sandvikkühlband; Wirkbreite 250 mm; Wirklänge 4000 mm). Über dem Kühlband sind zwei Prägewalzen angebracht, welche in das noch plastische Produktband eine Rhombenstruktur einprägen. Nach der Prägung härtet das ge-  
30 prägte Produktband auf dem Kühlband aus und zerbricht am Ende des Bandes in grobe Stücke. Die geprägten Bruchstücke werden in einem Siebgranulator (Frewitt Typ: GLA-ORV-0215; Sieb 4mm) entlang der Prägelinien in Granulate gebrochen. Anschließend siebt man den Feinanteil ab. Das so hergestellte erfindungsgemäße Granulat hat eine gleichmäßige Form und weist günstige Schüttguteigenschaften (Tabelle 1) auf.

Tabelle 1

Korngröße kleinste Länge	1,0 mm
Korngröße größte Länge	3,0 mm
Lose Schüttdichte	514 g/l
Rieselzeit ( $t_{R15}/t_{R25}$ ) <sup>2)</sup>	9 sec/ 2 sec
Böschungswinkel (Düse 15 / 25mm) <sup>1)</sup>	41°/ 34°
Staubemission (5 Min) <sup>3)</sup>	0,11 %

<sup>1)</sup> gemäss ISO 4324; <sup>2)</sup> gemäss DIN 53492; <sup>3)</sup> gemäss Heubachtest

**Beispiel 2**

100 Teile IRGANOX 1010 werden volumetrisch bei einem Durchsatz von 100 kg/h mittels ei-  
5 nes Dosiergerätes einem Konti-Kneter (Typ PR100 7D) zugeführt. Der Kneter ist auf 90°C  
(Einlauf gekühlt 20°C; Welle 90°C) temperiert. Die Massetemperatur beträgt 70°C. Bei einer  
Wellendrehzahl von 45 Upm wird das Produkt durch eine Runddüse (Durchmesser 24 mm)  
extrudiert. Der Materialstrang wird über eine gekühlte Rutsche (20°C) zwei gekühlten (20°C)  
10 Quetschwalzen zugeführt. Die Quetschwalzen walzen den Produktstrang in plastischem Zu-  
stand (1 000 bis 5 000 cPas) zu einem 2 mm dünnen, ca. 10-15 cm breiten Band, welches  
auf ein gekühltes Metallband abgelegt wird (Sandvikkühlband; Wirkbreite 250 mm; Wirklänge  
4000 mm). Über dem Kühlband sind zwei Prägewalzen angebracht, welche in das noch  
plastische Produktband eine Rhombenstruktur einprägen. Nach der Prägung härtet das ge-  
prägte Produktband auf dem Kühlband aus und zerbricht am Ende des Bandes in grobe Stü-  
15 cke. Die geprägten Bruchstücke werden in einem Siebgranulator (Frewitt Typ: GLA-ORV-  
0215; Sieb 4mm) entlang der Prägelinien in Granulate gebrochen. Anschließend wird der  
Feinanteil abgesiebt. Das so hergestellte erfindungsgemäße Granulat hat eine gleichmäßige  
Form und weist günstige Schüttguteigenschaften auf (Tabelle 2), insbesondere im Vergleich  
zu dem eingesetzten Pulver.

**Tabelle 2**

Korngröße kleinste Länge	2,2 mm
Korngröße größte Länge	5,5 mm
Lose Schüttdichte	534 g/l
Rieselzeit ( $t_{R15}/t_{R25}$ ) <sup>2)</sup>	37 sec/ 3 sec
Böschungswinkel (Düse 15 / 25mm) <sup>1)</sup>	38°/ 31°
Staubemission (5 Min) <sup>3)</sup>	0,065 %

<sup>1)</sup> gemäss ISO 4324; <sup>2)</sup> gemäss DIN 53492; <sup>3)</sup> gemäss Heubachtest

**Beispiel 3**

- 5 5,2 Teile IRGANOX®1010, 25,8 Teile Calciumstearat-Pulver (Calcium Stearate DW®; FACI, IT) und 69 Teile TINUVIN®622 (Butanedioic acid dimethyl ester, polymer with 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidineethanol) werden in einem MTI Mischer homogen gemischt. Die Mischung wird bei einem Durchsatz von 100 kg/h mittels eines Dosiergerätes volumetrisch einem Konti-Kneter (Typ PR100 7D) zugeführt. Der Kneter ist auf 60°C temperiert
- 10 (Einlauf gekühlt 20°C; Welle 60°C). Die Massetemperatur beträgt 50°C. Bei einer Wellendrehzahl von 45 Upm wird das Produkt durch eine Runddüse (Durchmesser 24 mm) extrudiert. Der Materialstrang wird über eine gekühlte Rutsche (20°C) zwei gekühlten (20°C) Quetschwalzen zugeführt. Die Quetschwalzen walzen den Produktstrang in plastischem Zustand (1'000 bis 5'000 cPas) zu einem 2mm dünnen ca. 10-15 cm breiten Band, welches auf
- 15 ein gekühltes Metallband abgelegt wird (Sandvikkühlband; Wirkbreite 250 mm; Wirklänge 4000 mm). Über dem Kühlband sind zwei Prägewalzen angebracht, welche in das noch plastische Produktband eine Rhombenstruktur einprägen. Nach der Prägung härtet das geprägte Produktband auf dem Kühlband aus und zerbricht am Ende des Bandes in grobe Stücke. Die geprägten Bruchstücke werden in einem Siebgranulator (Frewitt Typ: GLA-ORV-
- 20 0215; Sieb 4mm) entlang der Prägelinien in Granulate gebrochen. Anschließend wird der Feinanteil abgesiebt. Das so hergestellte erfindungsgemäße Granulat hat eine gleichmäßige Form und weist günstige Schüttguteigenschaften auf (Tabelle 3), insbesondere im Vergleich zum eingesetzten Pulver.

Tabelle 3

Korngröße kleinste Länge	3,3 mm
Korngröße größte Länge	6,6 mm
Lose Schüttdichte	537 g/l
Rieselzeit ( $t_{R15}/t_{R25}$ ) <sup>2)</sup>	40 sec/ 3 sec
Böschungswinkel (Düse 15 / 25mm) <sup>1)</sup>	45°/ 33°
Staubemission (5 Min) <sup>3)</sup>	0,00 %

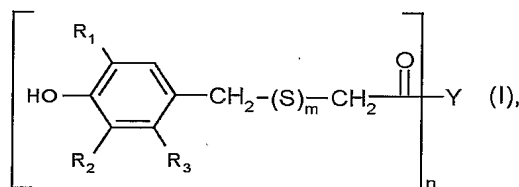
<sup>1)</sup> gemäss ISO 4324; <sup>2)</sup> gemäss DIN 53492; <sup>3)</sup> gemäss Heubachtest



## Patentansprüche

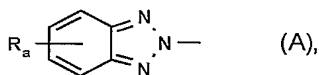
1. Verfahren zur Herstellung eines staubarmen Granulats von Polymeradditiven oder Polymeradditivgemischen, dadurch gekennzeichnet dass man die granulatsbildenden Polymeradditive vermischt, die Mischung in eine formbare Masse überführt und durch eine Öffnung presst, die vorgeformte strangförmige ausgepresste Masse abkühlt und in noch formbaren Zustand durch Walzen, Prägen, Abkühlen und Brechen zu Granulaten ausformt.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man als granulatsbildende Polymeradditive phenolische Polymeradditive der Formel:

10



vermischt, worin unabhängig voneinander einer von  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff, einen Substituenten aus der Gruppe  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{Alkyl}$ , Phenyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{Alkyl})_{1-3}\text{phenyl}$ , Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3\text{alkyl}$ ,  $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{Alkyl})_{1-3}\text{phenyl-C}_1\text{-C}_3\text{alkyl}$ ,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{Cycloalkyl}$  und  $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{Alkyl})_{1-3}\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{cycloalkyl}$  oder eine Gruppe der Teilformel

15



bedeuten, worin  $\text{R}_a$  Wasserstoff oder einen Substituenten aus der Gruppe  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{Alkyl}$ , Halogen und Sulfo darstellt;

und der andere einen Substituenten aus der Gruppe  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{Alkyl}$ , Phenyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{Alkyl})_{1-3}\text{phenyl}$ , Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3\text{alkyl}$ ,  $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{Alkyl})_{1-3}\text{phenyl-C}_1\text{-C}_3\text{alkyl}$ ,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{Cycloalkyl}$  und  $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{Alkyl})_{1-3}\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{cycloalkyl}$  oder eine Gruppe der Teilformel (A) mit den für  $\text{R}_a$  genannten Bedeutungen darstellt;

$\text{R}_3$  Wasserstoff oder Methyl;

m die Zahlen null oder 1; und

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten; wobei,

wenn n die Zahl 1 bedeutet,

25

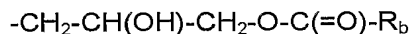


bedeuten m null oder 1 und Y

die monovalenten Substituenten  $-O-Y_1$  oder  $-N(-Y_2)_2$ , worin

$Y_1$   $C_5-C_{45}$ Alkyl,  $C_3-C_{45}$ Alkyl unterbrochen durch mindestens ein Sauerstoffatom,  
 $C_5-C_{12}$ Cycloalkyl,  $C_2-C_{12}$ Alkenyl,

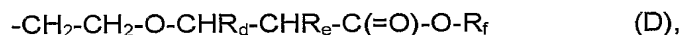
5 einen Substituenten der Teilformel



mit den Bedeutungen Wasserstoff,  $C_1-C_8$ Alkyl,  $C_3-C_5$ Alkenyl oder Benzyl für  $R_b$ ,  
 einen Substituenten der Teilformel

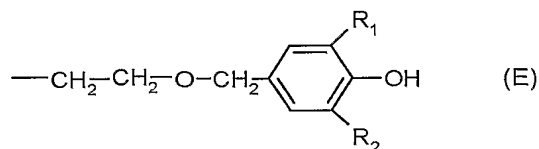


10 mit den Bedeutungen Wasserstoff,  $C_1-C_{24}$ Alkyl,  $C_5-C_{12}$ Cycloalkyl oder Phenyl für  $R_c$ ,  
 einen Substituenten der Teilformel

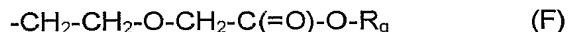


mit den Bedeutungen Wasserstoff oder Methyl für einen von  $R_d$  und  $R_e$  und Methyl für  
 den anderen und Wasserstoff oder  $C_1-C_{24}$ Alkyl für  $R_f$ ,

15 einen Substituenten der Teilformel



mit den weiter vorn für  $R_1$  und  $R_2$  genannten Bedeutungen  
 oder einen Substituenten der Teilformel



20 mit den Bedeutungen Wasserstoff oder  $C_1-C_{24}$ Alkyl für  $R_g$ ; und

$Y_2$  Hydroxy- $C_2-C_4$ alkyl bedeuten; oder,

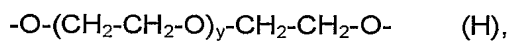
wenn n die Zahl 2 bedeutet,

bedeuten m null und Y

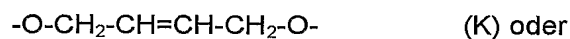
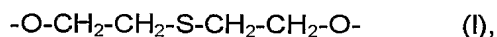
eine bivalente Gruppe der Teilformeln

25  $-O-C_xH_{2x}-O-$  (G),

mit der Bedeutung ganze Zahl von 2 bis 20 für x,



mit der Bedeutung ganze Zahl von 1 bis 30 für y,



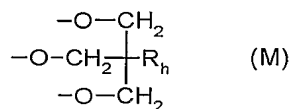
5



mit der Bedeutung null oder ganze Zahl von zwei bis zehn für z; oder,

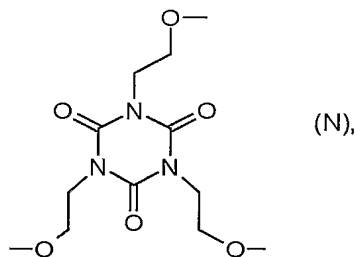
wenn n die Zahl 3 bedeutet, bedeuten m null und Y

die trivalenten Gruppen der Teilformeln



10

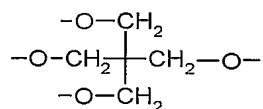
mit den Bedeutungen  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  Alkyl oder Phenyl für  $\text{R}_h$  oder



oder,

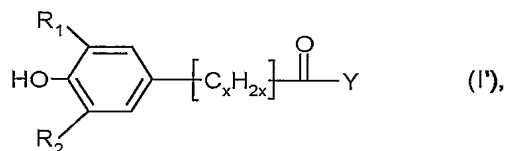
wenn n die Zahl 4 bedeutet, bedeuten m null und Y

die tetravalente Gruppe der Teilformel

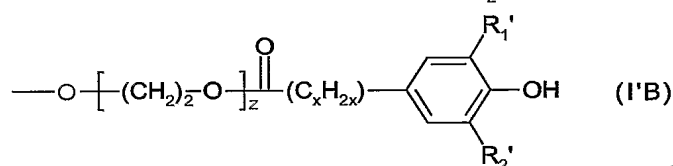
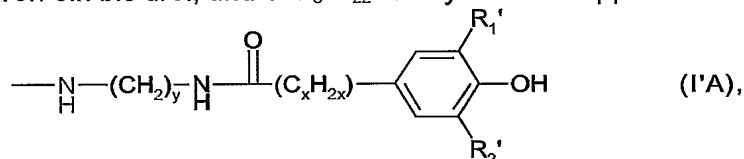


15

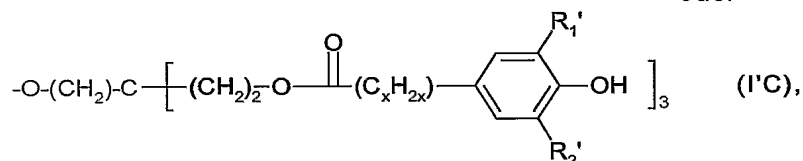
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man als granulatbildende Polymeradditive phenolische Polymeradditive der Formel:



vermischt, worin unabhängig voneinander einer von  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ alkyl und der andere  $C_3$ - $C_4$ alkyl; x null (direkte Bindung) oder eine ganze Zahl von ein bis drei; und Y  $C_8$ - $C_{22}$ Alkoxyo oder Gruppen der Partialformeln



oder



bedeuten, worin unabhängig voneinander einer von  $R_1'$  and  $R_2'$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ Alkyl und der andere  $C_3$ - $C_4$ Alkyl; x null (direkte Bindung) oder eine ganze Zahl von eins bis drei; y eine ganze Zahl von zwei bis zehn und z eine ganze Zahl von zwei bis sechs bedeuten.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man das Gemisch der granulatbildenden Polymeradditive in einem heizbaren Ko-Kneter in eine formbare Masse überführt.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man die formbare Masse durch eine Runddüse oder Schlitzdüse aus dem Ko-Kneter presst und die vorgeformte, strangförmige Masse weiterverarbeitet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man die plastische, vorgeformte Masse durch Quetschwalzen mit glatter und polierter Oberfläche und anschließend mit linienförmigen Prägungen versehenen Formwalzen bearbeitet.
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man die Formwalzen mit Rillen versieht.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Transport und das Abkühlen und Verfestigen auf einem endlosen Stahlband durchführt.
9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten der granulatbildenden Polymeradditive in flüssiger oder fester Form oder als Schmelze in den Ko-Kneter dosiert.
- 5 10. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der geprägte Produktteppich in einem Siebgranulator auf Granulatgröße gebrochen wird.



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein technisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines staubarmen Granulats von Polymeradditiven oder Polymeradditivgemischen. Man vermischt die granulatbildenden Polymeradditive, überführt die Mischung in eine formbare Masse und presst diese durch eine Öffnung. Die vorgeformte strangförmige ausgepresste Masse wird abgekühlt und in noch formbaren Zustand durch Walzen, Prägen, Abkühlen und Brechen zu Granulaten ausgeformt.

